

12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами; [пер. с англ. В. М. Акимова и др.]; под ред. Ю. А. Пентина. – М.: Иностран. лит., 1963. – 590 с. **13.** Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л. Беллами; [пер. с англ. В. М. Акимова и др.]; под ред. Ю. А. Пентина. – М.: Мир, 1971. – 320 с. **14.** Broido A. A Simple, Sensitive Graphical Method of Treating Thermogravimetric Analysis Data / A. Broido // Journal of Polymer Science. Part A-2. Polim. Phys. – 1969. – Vol. 7, № 10. – P. 1761 – 1773. **15.** Khorana H. G. The chemistry of carbodiimides / H. G. Khorana // Chemical Reviews. – 1953. – Vol. 53, № 2. – P. 145 – 166. **16.** Запунная К. В. Возможности исследования процессов синтеза и деструкции полимеров по данным дериватографических измерений / К. В. Запунная // Новые методы получения и исследования полимеров. Сб. науч. тр. – К.: Наук. думка, 1978. – С. 184 – 203. **17.** Коршак В. В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров / Василий Владимирович Коршак. – М.: Наука, 1970. – 419 с. **18.** Исследование термической деструкции полиуретансилоксанов / [К. А. Андрианов, С. С. Павлова, Ю. И. Толчинский и др.] // Высокомолекулярные соединения. Крат. сообщ. Сер. Б. – 1979. – Т. 21, № 7. – С. 540 – 545. **19.** Фешин В. П. Механизм α -эффекта в α -карбофункциональных органических соединениях элементов IVБ группы / В. П. Фешин, М. Г. Воронков // Доклады АН СССР. – 1973. – Т. 209, № 2. – С. 400 – 403. **20.** Бебчук Т. С. Термографическое исследование тепловой деструкции полидиметилсилоксанов / Т. С. Бебчук, Г. Е. Голубков // Труды Всесоюз. электротехн. ин-та. – 1966. – Т. 74, № 3. – С. 171 – 175. **21.** Сметанкина Н. П. Карбофункциональные кремнийорганические соединения. 1. Дифункциональные бис(алкилметилфенил)дисилоксаны / Н. П. Сметанкина, Л. Е. Карбовская // Журнал общей химии. – 1967. – Т. 37, Вып. 1. – С. 271 – 274.

Поступила в редколлегию 15.05.09

УДК 504.53.054; 504.53.064.3; 504.53.06 (083.74)

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, УкрНИИЭП

А.Е. ВАСЮКОВ, докт. хим. наук, ХНУ

Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, НТУ "ХПИ"

НОРМИРОВАНИЕ И КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ СУЛЬФИДОВ ПРИ ОТВЕДЕНИИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ В ЦЕНТРАЛИЗОВАННУЮ КАНАЛИЗАЦИЮ

Нормування вмісту сульфідів, що скидаються у мережу міської каналізації підприємствами, та хімічний контроль цього нормативу зараз здійснюються без обґрунтування форм (розчинених або нерозчинених) знаходження сульфідів у цих водах. Невизначеність щодо нормованих форм у загальнодержавних документах й місцевих правилах приймання стічних вод у каналізацію та протилежні інтереси призводять до спорів між власниками каналізацій та підприємствами-користувачами. На прикладі міського нафтопереробного заводу доведено необхідність хімічних

визначень розчинених сульфідів і розділення фазово-дисперсних компонентів стічних вод шляхом пробопідготовки. Розроблено концепцію, структуру та основні компоненти арбітражної методики експертиз зазначених спорів. Наводяться рекомендації з удосконалення нормативних документів щодо водовідведення, способів пробопідготовки та методик виконання вимірювань.

Limits of sulphides discharged in municipal sewerage and methods of chemical checking such limits do not takes into the account different forms (diluted or undiluted, suspended) in which the sulphides are exists in sewage. Such uncertainty about limited forms in state and in municipal acts for acceptance sewage into sewerage, and opposite economic interests causes contradictions between municipal owners and industrial users of the sewerage. For the example of city oil refinery plant it is proved the necessity in chemical determinations of diluted sulphides and in separation phase-dispersion components of sewage by special preparation of samples. The concept, the structure and basic parts of arbitration method to investigate the contradictions between sewerage owners and users are developed. The recommendations to improve as state, as municipal acts which regulates sewage discharging and sewerage usage, to choose methods for samples preparation and for chemical measurements are proposed.

1. Общая задача исследования и ее актуальность. Одной из распространенных и экологически наиболее опасных групп веществ в водных объектах, являются сульфиды. В природных водах (в растворе) сульфиды находятся в виде свободного сероводорода (недиссоциированных молекул H_2S), гидросульфид-ионов (HS^-) и сульфид-ионов (S^{2-}) [1]. Ионы S^{2-} появляются в заметных количествах лишь при $\text{pH} > 10$. Предельно допустимая концентрация сульфидов (ПДК_S) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, имеющих $\text{pH} = 6.5 - 8.5$, установлена как "отсутствие" [2]. "Это означает, что сброс данного соединения в водные объекты недопустим" [2]. В общей таблице из 1345 нормированных веществ столь жесткая категория норм применена всего к 9 веществам [2]. Такое же значение ПДК сероводорода установлено при регулировании качества воды для рыбного хозяйства [3]. О методической некорректности подобных "качественных" норм неоднократно указывалось в литературе, например, [4]. Для целей данной работы принимается числовое значение $\text{ПДК}_\text{S} = 0 \text{ мг/дм}^3$. В современном российском документе [5] норма ПДК_S изменена: сульфиды и сероводород (по H_2S) – $0,003 \text{ мг/дм}^3$. Более точно, предметом указанных норм являются растворенные сульфиды, о чем свидетельствует установленный метод исследования качества воды водоемов [6]. К наиболее массовым техногенным источникам сульфидов принадлежат системы централизованной канализации (ЦК) городов и населенных пунктов, промышленных предприятий. Первичными эндогенными источниками сульфидов в ЦК являются процессы гнилостного брожения внутри сетей и сооружений. Экзогенные ис-

точники – производственные сточные воды некоторых видов промышленности, характеризующиеся высокими уровнями содержания сульфидов [7].

В соответствии с иерархией нормативного регулирования водоотведения соблюдение нормы ПДК_S в свою очередь требует нормирования и аналитического контроля содержания сульфидов в возвратных водах ЦК с помощью производного от ПДК_S норматива ПДС_S, а также внутри ЦК на всех этапах приема, транспортирования и очистки сточных вод. Содержание сульфидов в сточных водах, сбрасываемых в системы коммунальной канализации, нормируется допустимой концентрацией ДК_S, устанавливаемой в местных "Правилах приема сточных вод предприятий в систему канализации населенного пункта". Последние разрабатываются на основании [8], в частности с целью соблюдения нормативов ПДС_S и ПДК_S. Обнаруженное при контроле превышение ДК_S влечет за собою экономические санкции [9], предъявляемые предприятию. Неправильно установленный, "жесткий", заниженный, норматив ДК_S приводит к неоправданно большим затратам пользователей ЦК.

В сточных водах сульфиды присутствуют в виде растворимых и нерастворимых (малорастворимых) соединений. Экзогенные нерастворимые (малорастворимые) сульфиды поступают в ЦК с промышленными сточными водами, поверхностным стоком, грунтовыми (инфильтрационными) водами.

В воде аналитически исследуют содержание как растворенных сульфидов, так и общее (валовое) содержание [10]. В нормативных документах не конкретизируется, какая именно форма сульфидов сточных вод подлежит ограничению нормативом ДК_S. Такая неурегулированность, конфликт интересов и отсутствие объективного однозначного подхода к контролю ДК_S порождают продолжительные и трудноразрешимые споры между владельцами и предприятиями-пользователями (абонентами) ЦК. Нередко эти споры рассматриваются в судах, которые вынуждены прибегать к специальной экспертизе. Поэтому гармонизация требований к нормированию и контролю содержания сульфидов на всех этапах отведения сточных вод предприятий-абонентов ЦК, от приема до сброса в водный объект возвратных вод, с методами их определения, а также арбитражное исследование конкретных случаев неурегулированности являются важными и актуальными.

2. Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы. Исследуемая проблема относится к экологической безопасности водопользования и является междисциплинарной: нормативное регулирование водопользования, аналитическая химия сточных вод, отведе-

ние бытовых и производственных сточных вод. В нормативных актах центрального органа исполнительной власти, например, [11] и соответствующих местных нормативных документах отсутствуют указания о формах сульфидов, нормируемых в сточных водах предприятий и подлежащих аналитическому определению. Этим порождаются произвол и коллизии в действиях пользователей и владельцев ЦК при контроле ДК_S, противоречия в требованиях и интерпретации результатов. Решение указанной проблемы было начато в рамках судебной химико-аналитической экспертизы, завершенной авторами в 2007 г. Отдельные результаты изложены в [12].

3. Нерешенные части общей проблемы. Используемые при контроле ДК_S методики выполнения измерений (МВИ) разработаны в нескольких вариантах и позволяют определять как растворенные сульфиды, так и общее (валовое) содержание. Существуют также методики, предназначенные для измерений лишь растворенных сульфидов (например, потенциометрическое определение при помощи сульфидоселективного электрода [10]). Выбор методики и ее варианта в нормативных документах не регламентируется и, тем самым, оставляется на усмотрение контролирующего норматив органа – Водоканала. В современных экономических условиях собственники ЦК (и местные Водоканалы) заинтересованы и стремятся контролировать валовое (общее) содержание сульфидов, присутствующих во всех фазово-дисперсных компонентах отобранной пробы сточной воды. Такой контроль наиболее просто реализуем, гарантирует получение максимальной платы от абонентов через коэффициент кратности, учитывающий "уровень опасности сброшенных загрязнений для технологических процессов очистки сточных вод и экологического состояния водоемов" [9]. Предприятия-абоненты Водоканалов, стремясь к уменьшению затрат на водоотведение, мотивированы на определение лишь растворенных форм сульфидов. Таким образом, нерешенной частью общей проблемы является получение ответа о нормируемых посредством ДК_S формах сульфидов, о необходимости разделения фазово-дисперсных компонентов сточных вод при контроле ДК_S посредством пробоотбора и пробоподготовки, о степени отличия в результатах измерений различных форм. Решение этих частных задач должно основываться на правовых и нормативных требованиях экологически и технически безопасного водоотведения.

4. Цель и задачи исследования. Основная цель – объективное обоснование структуры и основных этапов методики арбитражной экспертизы про-

цедуры контроля норматива $ДК_S$ в условиях спора конкретного предприятия–пользователя ЦК с Водоканалом. Решались следующие задачи. Выбор представительного по отраслевой принадлежности объекта, обладающего типовой системой отведения сточных вод в ЦК и находящегося в спорных отношениях с Водоканалом по поводу соблюдения норматива $ДК_S$. Изучение спора предприятия с местным Водоканалом, исследование спорных случаев определений концентраций (обычно экстремальных) сульфидов. Определение фазово–дисперсных компонентов сточных вод, в которых необходимо контролировать содержание сульфидов. Анализ фактического состояния общей процедуры химических измерений содержания сульфидов сторонами спора. Оценка адекватности процедур измерений нормативным требованиям к контролируемой форме веществ и условиям МВИ. Принятие решения о наличии доказательной причинно–следственной связи между деятельностью предприятия и возможными нарушениями $ДК_S$.

5. Объект и предмет исследования. Объектом исследования служили сточные воды одного из сегментов хозяйственно–бытовой канализации ОАО "Херсоннефтепереработка" (г. Херсон), отводящиеся с территории предприятия через выпуск № 2 вместе с бытовыми водами заводского микрорайона (поселок "Нефтяник") в сеть городской ЦК. При переработке сернистых нефтей и при очистке нефтепродуктов щелочью на технологических установках образуются сернисто–щелочные сточные воды, содержащие $25 - 30 \text{ г/дм}^3$ сульфидов и сульфогидратов [7]. Эти воды в смеси с бытовыми водами предприятия и городскими очищаются на биологических очистных сооружениях (БОС), куда отводятся через выпуск № 1. В результате неорганизованных и аварийных сбросов производственные воды могут поступать на поверхность производственных площадок, инфильтроваться в сети хозяйственно–бытовой канализации предприятия.

Предмет исследования – содержание сульфидов в сточных водах выпуска № 2. В городских Правилах приема [13] установлена $ДК_S = 0.9 \text{ мг/дм}^3$. Результаты химических измерений (табл. 1), выполненных (по поручению Водоканала) лабораторией аналитического контроля Херсонского государственного университета (ХГУ), свидетельствуют либо о наличии мощного стационарного внутрисетевого источника сульфидов, необходимости его устранения, либо об ошибочном установлении и/или контроле $ДК_S$, необходимости изменений. Игнорирование указанных требований обрекает предприятие на деятельность с превышением норматива $ДК_S$. В этих условиях абонент

становится хроническим нарушителем условий пользования ЦК и заложником отношений с Водоканалом. Такая неприемлемая альтернатива обязывает к тщательному исследованию процедур нормирования и определения сульфидов в сточной воде.

Таблица 1

Концентрации сульфидов (мг/дм³) в хозяйственно-бытовых сточных водах
ОАО "Херсоннефтепереработка", ДК_S = 0.9 мг/дм³.

Дата измерений	Выпуск № 2 в городскую канализацию	Дата измерений	Выпуск № 2 в городскую канализацию
11.04.2001	7.6	23.09.2003	12.7
26.06.2001	11.2	11.11.2003	3.4
02.10.2001	13.2	17.03.2004	16.0
25.09.2001	10.7	23.06.2004	2.6
13.02.2002	9.6	07.09.2004	11.0
09.04.2002	7.1	09.03.2005	10.7
17.09.2002	11.07	Среднее	10.2
12.11.2002	16.4 = max	Станд. отклонение	3.9
25.03.2003	9.4		

Два последних результата 07.09.2004 и 09.03.2005 г. стали поводом для затяжного судебного спора со значительной суммой исковых претензий Херсонского водоканала к предприятию. Последнее и ранее не соглашалось с результатами измерений, возражения касались неадекватности варианта использованной МВИ (метод йодометрического титрования в варианте А [10]), область применения которого не соответствует категории контролируемых вод. Анализ действий лаборатории ХГУ показал, что метод отбора контрольных проб способствует попаданию в пробу осадка и взвешенных веществ, а весь алгоритм отбора и подготовки проб в соединении с йодометрической методикой приводит к определению валового содержания сульфидов в сточной воде.

6. Нормирование содержания сульфидов в сточных водах. Требования к контролю содержания сульфидов в фазово-дисперсных компонентах сточных вод основываются на информационных (расчетных) связях между отдельными нормативами в общей системе нормативного регулирования сброса веществ ПДК → ПДС → ДК, предусмотренной водным законодательством. Контролироваться и измеряться должна именно та форма, которая фактически регламентируется установленной ДК_S.

Норма ПДК_S "отсутствие", т.е. 0 мг/дм³, в воде водных объектов хозяйственно–питьевого и культурно–бытового водопользования установлена по общесанитарному лимитирующему признаку вредности, который учитывает нарушения процессов естественного самоочищения воды от органического загрязнения преимущественно бытовых сточных вод, по угнетению процесса биохимического потребления кислорода (БПК). Специфика комплекса исследований для разработки и научного обоснования ПДК веществ [14], основными из которых являются оценки влияния на запах и привкус воды, на динамику БПК, свидетельствует, что указанное нормативное требование относится лишь к растворимым формам [6].

В соответствии с установленными принципами нормирования сбросов веществ [15] для соблюдения ПДК_S поступление сульфидов из выпуска возвратных вод ЦК в реку также должно ограничиваться нормативом ПДС_S "отсутствие". В перечне веществ, для которых Херсонскому водоканалу установлены нормативы ПДС (в 2002 г. при рыбохозяйственной категории водопользования, а в 2004 г. при хозяйственно-бытовом водопользовании р. Веревины, принимающей возвратные воды), сульфиды не указаны. В этом случае применяется требование ст. 41 Водного кодекса Украины: "сброс в водные объекты веществ, для которых не установлены <...> нормативы предельно допустимого сброса, запрещается", и условие п. 5.6 документа [8]. Следовательно, должно приниматься значение ПДС_S "отсутствие" или 0 мг/дм³. Двигаясь далее по цепи расчетов, если сульфиды не полностью удаляются на КОС (эффект очистки < 100 %), то для соблюдения указанного ПДС_S поступление сульфидов из городской канализационной сети на вход КОС также не должно допускаться (норматив "отсутствие"). В [8] отсутствует информация об ориентировочной эффективности удаления сульфидов на БОС (K_{ps}), а возможность наличия сульфидов в городских сточных водах подтверждается их частными допустимыми величинами: в канализационной сети ДК1_S = 1.5, на входе БОС ДК_S = 1.0 мг/дм³ [8]. Изложенное свидетельствует о пробелах и противоречии в системе нормирования городского водоотведения. В местных правилах [13] указанное противоречие частично устраняется путем установления норматива ДК_S = 0.9 мг/дм³, который может аргументироваться информацией из [16] о том, что на городских очистных сооружениях "снимается 1 мг/дм³" сульфидов.

В табл. 2 приведена расчетная схема, выполненная на основании требований [8]. Из схемы видна связь между производными нормативами ДК_S,

ПДС_S и исходным нормативом ПДК_S. В соответствии с общими научными и методическими требованиями исходный и производные нормативы должны иметь один и тот же предмет нормирования: растворенные формы сульфидов.

Таблица 2

Расчетная связь нормативов водопользования, регламентирующих содержание сульфидов в системе канализации г. Херсона

Исходный норматив ПДК _{х/6S} , мг/дм ³	Расчетная зависимость, источник	Концентрация ПДС _S (выход КОС), мг/дм ³	Расчетная зависимость, величина, источник	Концентрация ПДС _{вхS} , приведенная ко входу КОС, мг/дм ³	Расчетная зависимость, источник	Частные нормативы ДК _S , мг/дм ³	Расчетная зависимость, источник	Норматив ДК _S , мг/дм ³
"отсутствие" H ₂ S HS ⁻ S ²⁻ [2]	= [8], п. 5.6	"отсутствие" H ₂ S HS ⁻ S ²⁻ [2]	K _{рS} <i>отсутствует</i> [8], прил. 2	"отсутствие" H ₂ S HS ⁻ S ²⁻ [2]	расчет разбавления в сети местные Правила [13]	ДК3 _S =0 "отсутствие" по лимиту сброса	min {ДК1 _S , ДК2 _S , ДК3 _S , ДК4 _S } [8], п. 5.1	0 "отсутствие"
					ДК2 _S = 1.0 требования БОС [8], прил. 2	ДК1 _S = 1.5 требование сети [8], прил. 1	ДК4 _S требование к осадкам отсутствует [8], прил. 3	

Таким образом, контроль сточных вод предприятий-абонентов ЦК должен выполняться путем сравнения результатов определения растворенных форм сульфидов в отобранных пробах с нормативом ДК_S, установленным для растворенных форм.

7. Результаты химических измерений при эксплуатации ЦК. Оценка роли форм сульфидов при контроле ДК_S требует экспериментальной проверки, подтверждения адекватности МВИ и справедливости результатов хими-

ческих измерений сульфидов. Для этого в режиме эксплуатации ЦК г. Херсона проводились межлабораторные измерения (МИ). В них участвовали лаборатории Херсонского государственного университета (Л1), ОАО "Херсоннефтепереработка" (Л2) и эксперты аналитического центра Украинского НИИ экологических проблем (УкрНИИЭП) Минприроды Украины (Л3).

МИ основывались на следующих предположениях:

- 1) при контроле $ДК_s$ измеряются формы сульфидов, не адекватные требованиям нормирования (общее содержание вместо растворенных форм);
- 2) взвешенные вещества в пробах сточных вод влияют на результаты измерений путем увеличения концентраций. Основная цель МИ – определение степени фактического влияния нерастворимых форм, а также влияния операций отбора и подготовки проб (фильтрование, подкисливание) и их последовательности на получаемые результаты.

Фактическое содержание различных форм сульфидов в сточных водах предприятия параллельно измерялось Л1 и Л2. В процессе МИ проводилась экспертная проверка всех этапов пробоподготовки и процедуры внутрилабораторных работ, сравнение и интерпретация результатов, полученных Л1 и Л2 двумя различными методиками. Свойства сульфидов и требования МВИ исключают транспортировку проб в арбитражную лабораторию Л3. Для повышения достоверности результатов пробы отбирались в двух пунктах сегмента канализационной сети предприятия: К1 – узловой колодец внутри сети, К2 – контрольный колодец на присоединении к городскому коллектору после смешивания со сточными водами вспомогательных производств предприятия. Л1 определяет сульфиды методом йодометрического титрования (МВИ1) [10], Л2 – методом фотометрии (МВИ2) [10] и потенциометрическим методом (МВИ3) [10] (табл. 3), измерялись также сухой остаток и взвешенные вещества (табл. 4).

Данные табл. 3 свидетельствуют о высокой сходимости результатов. Наибольшие концентрации сульфидов обнаружены Л1, которая использует МВИ1 с консервацией пробы, предназначенную для определения общего содержания сульфидов в сточной воде (суммы растворенных и нерастворенных форм): осадок, образовавшийся после консервации ацетатом кадмия и гидроксидом натрия, в лаборатории растворяли в кислоте. При этом в анализируемый раствор поступал не только сульфид кадмия, но и все другие сульфиды в составе взвешенных веществ. Л2 при использовании МВИ2 также определяла часть нерастворенных сульфидов. Для высоких ($> 0.5 \text{ мг/дм}^3$) концентраций

пробу требуется разбавлять и вода для анализа отбирается пипеткой значительно меньшего объема (5 см³), чем в Л1 (100 см³). Поэтому захватывается существенно меньшее количество взвешенных веществ, чем при использовании МВИ1 [12]. При использовании МВИ3 pH анализируемой воды доводится до 12 ед. раствором антиокислителя, после чего нерастворимые сульфиды остаются в составе взвешенных веществ, а определяются лишь растворенные формы.

Таблица 3

Результаты МИ сульфидов в хозяйственно-бытовых сточных водах
ОАО "Херсоннефтепереработка" по вып. № 2 (пробы от 25.03.2006 г.)

Вид пробы, шифр	Показатель	Найдено, мг/дм ³ , лабораториями с помощью МВИ и пробоподготовки (повторности)		
		Л1, МВИ1, добавление ацетата кадмия + NaOH (n = 4)	Л2	
			МВИ2, (n=3)	МВИ3, подщелачивание (n=3)
натуральная, К1	сульфиды	31.9 (26.4;34.6;38.3;30.7)	8.0 (8.4;7.7;7.9)	1.9 (1.76;1.87;2.1)
натуральная, К2	"-	8.4 (8.4;8.1;7.7;8.6)	5.0 (5.1;5.0;4.9)	1.0 (0.95;1.05;1.00)

Таблица 4

Результаты МИ состава хозяйственно-бытовых сточных вод
ОАО "Херсоннефтепереработка" по вып. № 2 (пробы от 25.03.2006 г.)

Лаборатория	Вид пробы, шифр	Найдено		
		pH, ед.	сухой остаток, мг/дм ³	взвешенные вещества, мг/дм ³
Л1	натуральная, К1	7.8	1690	294 ± 29
"-	натуральная, К2	7.8	1300	72 ± 7
Л2	натуральная, К1	7.6	1780	186 ± 19
"-	натуральная, К2	7.7	1520	40 ± 4

МИ показали, что существенные различия в результатах определений сульфидов с помощью МВИ1 и МВИ2 объясняются неконтролируемым влиянием взвешенных веществ, а также стадий отбора и подготовки проб. Содержание растворенных форм сульфидов в сточной воде предприятия может быть почти на порядок меньше, чем общее содержание. По сути спора результаты свидетельствуют о возможности соблюдения предприятием част-

ных ДК_{1s}, ДК_{2s} и ДК_s = 0.9 мг/дм³ растворенных сульфидов. Подкисливание нефiltroванных проб, а также использование отстоянных проб с последующим подкисливанием приводят к существенному завышению содержания сульфидов в контролируемой сточной воде. В этом случае нерастворенная форма сульфидов, находящаяся в осадке и других фазово-дисперсных компонентах сточных вод, искусственно переводится в растворенную форму и искажает фактические уровни нормированных сульфидов. Следовательно, конкретизация требований к формам контролируемых веществ, соответствующий отбор и подготовка проб существенно влияют на результаты определения сульфидов в сточных водах предприятия. На основании найденных Л1 концентраций сульфидов в сточных водах невозможно сделать достоверного вывода о соблюдении ДК_s, установить причинно-следственную связь превышений ДК_s с деятельностью предприятия.

8. Выводы, рекомендации и перспективы дальнейших исследований. Требования к отведению и сбросу в ЦК сточных вод, содержащих различные формы сульфидов, не урегулированы системой нормативов водопользования. Для обеспечения экологической безопасности возвратных вод наибольшее значение имеет растворенная форма сульфидов. При нормировании и контроле содержания сульфидов в сточных водах, отводимых в ЦК, необходимо учитывать существование различных форм. Решение о контроле форм сульфидов в сточных водах должно приниматься на основании анализа связей между отдельными нормативами водопользования (ПДК, ПДС, ДК и др.), которыми фактически регулируется деятельность пользователей ЦК и отведение в водный объект, их содержания, вытекающего из требований водного законодательства.

Определение растворенных форм сульфидов должно проводиться с помощью аттестованных методик химического анализа, которые наиболее полно учитывают влияние взвешенных веществ, регламентируют соответствующие этапы отбора и подготовки проб. В исследованном случае типового водоотведения общее содержание сульфидов примерно на порядок превышает содержание растворенных форм. Определение общего содержания, вместо растворенных форм, существенно искажает результаты контроля фактического соблюдения нормативов ДК_s.

Для корректного установления нормативов ДК_s и эффективного контроля их соблюдения, для исключения противоречий между владельцем и пользователями при эксплуатации ЦК необходимо:

1) внести изменения в нормативно-правовые акты и методические документы разработки ПДС [15], указать нормируемые формы – растворенные сульфиды;

2) внести соответствующие изменения в [8];

3) при разработке местных Правил приема сточных вод в ЦК учитывать и указывать конкретные формы сульфидов, нормируемые ДКС.

Для анализа сульфидов в сточных водах предприятий рекомендуется МВИ2 (после метрологической аттестации) либо аттестованная МВИЗ.

Предложенный подход к оценке адекватности нормирования сульфидов и контроля этого норматива в сточных водах может служить основой методики арбитражной экспертизы при решении споров между владельцами и пользователями ЦК, использоваться в деятельности органов экологического контроля, для целей научно–технических, экологических и судебных экологических экспертиз, при расследовании экологических правонарушений. Перспективным направлением дальнейших исследований является аналогичное изучение нормирования и контроля других видов общих приоритетных и специфических отраслевых загрязняющих веществ, в частности, фосфатов.

Список литературы: 1. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1984. – 448 с. 2. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения. СанПиН № 4630: 1988 3. Охрана природы. Гидросфера. Вода для рыбоводных хозяйств. Общие требования и нормы. ОСТ 15.372: 1987. 4. Рыжов В.В. О термине "отсутствие" в нормативных документах качества питьевой воды / В.В. Рыжов // Гигиена и санитария. – 2000. – № 1. – С. 71 – 72. 5. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.1315: 2003 6. Методы исследования качества воды водоемов / [Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.]; под ред. А.П. Шицковой. – М.: Медицина, 1990. – 400 с. 7. Укрупненные нормы водопотребления и водоотведения для различных отраслей промышленности / СЭВ. ВНИИ ВОДГЕО. – [2-е изд., перераб.]. – М.: Стройиздат, 1982. – 528 с. 8. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року № 37, зареєстров. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за № 403/6691). 9. Інструкція про встановлення та стягнення плати за скид промислових стічних вод у системи каналізації населених пунктів (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року № 37, зареєстров. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за № 402/6690). 10. Унифицированные методы исследования качества вод. – М.: СЭВ, 1987. – Т.1. Основные методы. – Ч.1. Методы химического анализа вод. – [Изд-е 4-е]. – 1987. 11. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року № 37, зареєстров. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за № 403/6691). 12. Васюков А.Е., Уберман В.И., Лютенко И.И. Некоторые особенности определения сульфидов в неочищенных сточных водах при соблюдении государственных нормативов водопользования / А.Е. Васюков, В.И. Уберман, И.И. Лютенко // Вісник Харків-

ського національного університету. – 2007. № 770. Хімія. Вип. 15(38). – С. 137 – 140. **13.** Правила приймання стічних вод підприємств у міську комунальну систему каналізації (затв. рішенням ВК Херсонської міської ради № 132 від 17.08.2004 р.). **14.** Методические указания по разработке и научному обоснованию предельно допустимых концентраций вредных веществ в воде водоемов. (Утв. Минздрав СССР, пр. № 1296-75). – М.: 1976. **15.** Інструкція про порядок розробки та затвердження гранично допустимих скидів (ГДС) речовин у водні об'єкти із зворотними водами (затв. наказом Міністра охорони навколишнього природного середовища України від 15 грудня 1994 р. № 116, зареєстров. в Міністерстві юстиції України 22 грудня 1994 р. за № 313/523). **16.** Технические условия на качество и режим сброса сточных вод промпредприятий в канализационную сеть. РТМ 204 УССР 36-86.

Поступила в редколлегию 09.04.09

УДК 611.1.031.2; 66.042.886

А.В. КОШЕЛЬНИК, канд. техн. наук, ИПМаш НАН Украины

Е.В. ХАВИН, Е.П. ГОРДИЕНКО, НТУ «ХПИ»

РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ЦИКЛА РАБОТЫ РЕГЕНЕРАТОРОВ ПЛАВИЛЬНЫХ ПЕЧЕЙ

Наведено результати розрахунків по визначенню оптимального часу циклу роботи регенеративних теплообмінників з нерухомою вогнетривкою насадкою плавильних скловарних печей при використанні різних типів теплоакumuлюючих елементів.

The results of calculations of the optimum operation cycle duration for glass melting furnaces regenerative heat exchangers with stationary refractory checkerwork under various heat-retaining elements types used are presented.

1. Введение. Анализ последних достижений и публикаций. Основу энерготехнологических комплексов в металлургической, коксохимической, стекольной отраслях промышленности составляют высокотемпературные технологические установки, использующие в большинстве случаев в качестве источника энергии газообразное топливо [1].

Как известно, температурный режим является одним из важнейших параметров теплотехнологического процесса [2]. Чем выше температурный уровень процессов, тем сложнее формируются задачи генерации и передачи тепловой энергии в рабочей зоне реактора, тем сложнее решается проблема создания энергосберегающих технологий и эффективного теплоиспользую-